

DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING STATIONARY MULTI-COMPONENT LIQUID CAPILLARY STREAMS AND MICROMETRIC AND NANOMETRIC SIZED CAPSULES**Publication number:** JP2004531365T**Publication date:** 2004-10-14**Inventor:****Applicant:****Classification:****- International:** A23L1/00; A23L1/22; A23L1/30; A23P1/04; B01J13/04;
A23L1/00; A23L1/22; A23L1/30; A23P1/04; B01J13/04;
(IPC1-7): B05B5/16; A61K9/50; A61K9/51; B01J13/14**- european:** A23L1/00P4; A23L1/22; A23L1/30; A23P1/04;
B01J13/04**Application number:** JP20020560778T 20020131**Priority number(s):** ES20010000231 20010131; WO2002ES00047
20020131**Also published as:**

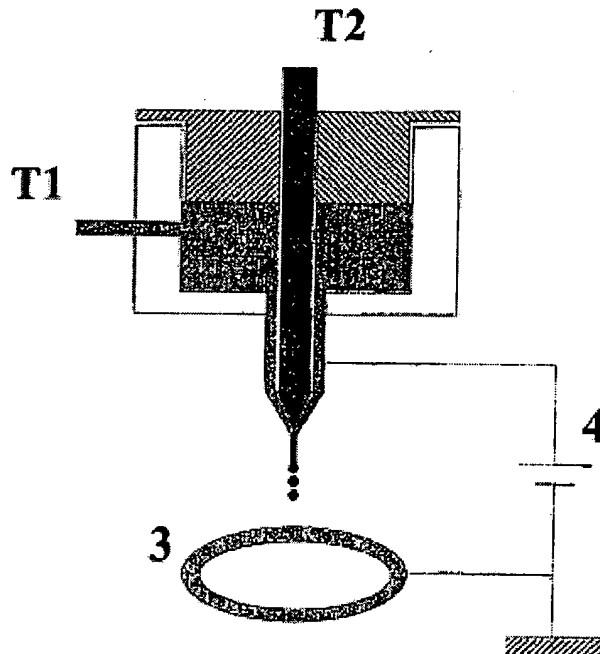
- EP1364718 (A1)
- WO02060591 (A1)
- WO02060275 (A1)
- EP1355537 (A1)
- US2004069632 (A1)

[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2004531365T

Abstract of corresponding document: **EP1364718**

The present invention is related to the production of capsules or particles of micro and nanometric size, for introduction into food, using stable electrified coaxial jets of two immiscible liquids with diameters in the micro and nanometric range. An aerosol of charged structured droplets forms when the jets dissociate by capillary instabilities. The structured droplets, which are mono-dispersed in size, contain a first liquid (generally the material desired to be added) that is surrounded by a second liquid. Generally the second liquid provides a barrier or protective coating which allows the addition of the first liquid to a food product without adversely affecting the organoleptic or other properties of the food product.

**Figure 1**Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-531365

(P2004-531365A)

(43) 公表日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int.Cl.⁷

B05B 5/16
A61K 9/50
A61K 9/51
B01J 13/14

F1

B05B 5/16
A61K 9/50
A61K 9/51
B01J 13/02

テーマコード(参考)

4C076
4FO34
4GO05

H

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2002-560778 (P2002-560778)
 (86) (22) 出願日 平成14年1月31日 (2002.1.31)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年7月30日 (2003.7.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/ES2002/000047
 (87) 國際公開番号 WO2002/060591
 (87) 國際公開日 平成14年8月8日 (2002.8.8)
 (31) 優先権主張番号 P0100231
 (32) 優先日 平成13年1月31日 (2001.1.31)
 (33) 優先権主張国 スペイン(ES)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
 GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CA, JP, US

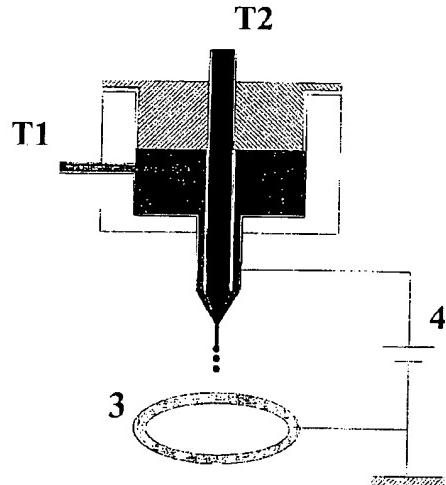
(71) 出願人 503274605
 ウニベルシダッド・デ・セビーリャ
 UNIVERSIDAD DE SEVILLA
 LLA
 スペイン、エ-41013セビーリャ、カ
 リエ/バルバラソ5番、セグンダ・ブランタ
 (71) 出願人 503274616
 ウニベルシダッド・デ・マラガ
 スペイン、エ-29071マラガ、ブラサ
 ・エル・エヒド、シン/ヌメロ
 (74) 代理人 100086405
 弁理士 河宮 治
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 瞳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定した複数成分の液体毛管ストリームを生成するデバイスおよび方法、ならびにマイクロメートルおよびナノメートルサイズのカプセル

(57) 【要約】

本発明は、複数成分の非混和性の液体から成る液体毛細管ストリームであって、その直径が数十ナノメートル～数百ミクロンの範囲内にあり得るストリームを形成するデバイスおよび方法に関し、毛管の不安定さに起因するストリームの破壊により形成される帶電した複数成分の滴の比較的単分散したエーロゾールに関する。当該非混和性の液体は適当な体積にて、すべてのニードルが1つのニードルの内側に含まれるように、高電圧源に接続された金属のニードルを経由して流れる。ニードルは、互いに同心となるように配置してよく、あるいはそのように配置しなくてもよい。電気力は、ストリームを押し出し、それにより100ミクロンから数ナノメートルの直径をもたらす。本発明において開示されるデバイスおよび方法は、材料科学および食品工学のように、マイクロメートルおよびナノメートルサイズの構造化ストリームを生成し、それらを制御して取り扱うことがプロセスの重要な部分である、いずれの分野においても使用することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

安定な複合した複数成分の液体噴流ならびにマイクロおよびナノメートルサイズのカプセルを製造するデバイスであって、 i 番目の液体が流量 Q_i にて i 番目のチップを経由して射出される（ここで、 i は $1 \sim N$ の間で変わる）ように、 N 個の液体の N 個の供給チップから成り、

供給チップは、 $(i - 1)$ 番目の液体が i 番目のチップを囲むように配置され、各チップは、参照電極に対して、電位 V_i に接続されており、

i 番目のチップを流れる i 番目の液体が、 $(i + 1)$ 番目および $(i - 1)$ 番目の液体と混和しない又は不十分に混和し、

特徴的な円錐形状を有する帯電した毛管液体メニスカスが、供給ポイント出口にて、 N 個の液体から成る安定した毛管噴流を、 $(i - 1)$ 番目の液体が i 番目の液体を囲み、毛管噴流の直径が、噴流が射出される液体メニスカスの固有直径よりも相当に小さい 100 ミクロン～ 15 ナノメートルの値を有するように、円錐の頂点から射出するように、形成される、デバイス。

10

【請求項 2】

安定な複合した複数成分の液体噴流ならびにマイクロおよびナノメートルサイズのカプセルを製造するデバイスであって、 i 番目の液体が流量 Q_i にて i 番目のチップを経由して射出される（ここで、 i は $1 \sim N$ の間で変わる）ように、 N 個の液体の N 個の供給チップから成り、

20

供給チップは、液体 1 が全ての他の供給ポイントを囲むように配置されており、

液体 1 は、他の液体と混和しない又は不十分に混和し、

各供給ポイントは、参照電極に対して、電位 V_i （ここで、 i は $1 \sim N$ の間で変わる）に接続されており、

特徴的な円錐形状を有する帯電した毛管液体メニスカスが、供給ポイント出口にて、 N 個の液体から成る安定した毛管噴流を、液体 1 が他の液体を囲み、毛管噴流の直径が、噴流が射出される帯電した液体メニスカスの固有直径よりも相当に小さい 100 ミクロン～ 15 ナノメートルの値を有するように、円錐の頂点から射出するように、形成される、デバイス。

【請求項 3】

30

N 個の供給チップの直径が、 $0.01 \sim 5$ mm の値を有する、安定な複合した複数成分の液体噴流ならびにマイクロおよびナノメートルサイズのカプセルを製造する請求項 1 または請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 4】

最も外側の供給チップを経由して流れる液体の流量が、 $10^{-17} m^3 / 秒 \sim 10^{-7} m^3 / 秒$ の値を有し、他の供給チップの各々を経由して流れる液体の流量が、 $10^{-17} m^3 / 秒 \sim 10^{-7} m^3 / 秒$ の値を有する、安定な複合した複数成分の液体噴流ならびにマイクロおよびナノメートルサイズのカプセルを製造する請求項 1～3 のいずれかに記載のデバイス。

【請求項 5】

40

0.01 mm～ 5 cm の値である供給チップと参照電極との間の間隔に対して、印加される電位差が、 10 ボルト～ 30 キロボルトでなければならないことを特徴とする、安定な複合した複数成分の液体噴流ならびにマイクロおよびナノメートルサイズのカプセルを製造する請求項 1～4 のいずれかに記載のデバイス。

【請求項 6】

供給ポイントの数が $N = 2$ であって、

a) 液体 1 が流量 Q_1 にて流れ、電位 V_1 に接続されている第 1 の供給チップ 1、

b) 液体 2 が流量 Q_2 にて流れ、電位 V_2 に接続されている第 2 の供給チップ 2、

を含み、供給チップ 2 が液体 1 によって囲まれ、 V_1 および V_2 の値が、参照電位に接続された参照電極に対して異なる値であり、液体 1 および 2 が非混和性または不十分に混和

50

し、供給チップの出口にて、その頂点が液体1および2の両方で形成された安定した毛管噴流を射出する特徴的な円錐形状を有する帶電した液体メニスカスを形成し、液体1が完全に液体2を囲み、ならびに噴流の直径が、噴流が射出される帶電した毛管液体メニスカスの固有直径よりも小さく、100ミクロン～15ナノメートルの値を有するようになっている、安定な複合した二成分の液体噴流ならびにマイクロおよびナノメートルサイズのカプセルを製造する請求項1～5のいずれかに記載のデバイス。

【請求項7】

請求項1、3、4および5のいずれかに記載のデバイスを用いて安定な複合した複数成分の液体噴流ならびにマイクロおよびナノメートルサイズのカプセルを製造する方法であって、10

i番目の液体を流量Q_iにてi番目のチップから流し（ここで、iは1～Nの間で変わる）、

各チップを、参照電極に対して、電位V_iに接続し、

i番目のチップを流れるi番目の液体を、(i+1)番目の液体および(i-1)番目の液体と混和しないもの又は不十分に混和するものとし、

特徴的な円錐形状を有する帶電した毛管液体メニスカスを、円錐の頂点から、N個の液体から成る安定した毛管噴流が、(i-1)番目の液体がi番目の液体を囲み、毛管噴流の直径が、噴流が射出される液体メニスカスの固有直径よりも相当に小さい100ミクロン～15ナノメートルの値を有するように、射出されるように、供給ポイント出口にて形成し、20

噴流の自発的な破壊によって100ミクロン～15ナノメートルの直径を有するカプセルを形成する、方法。

【請求項8】

請求項2、3、4および5に記載のデバイスを用いて安定な複合した複数成分の液体噴流ならびにマイクロおよびナノメートルサイズのカプセルを製造する方法であって、

i番目の液体を流量Q_iにてi番目のチップから流し（ここで、iは1～Nの間で変わる）、

供給チップを液体1が他のすべての供給ポイントを囲むように配置し、

液体1を、他の液体と混和しない又は不十分に混和するものとし、

各供給チップを、参照電極に対して、電位V_i（ここで、iは1～Nの間で変わる）に接続し、30

特徴的な円錐形状を有する帶電した毛管液体メニスカスを、N個の液体から成る安定した毛管噴流が、液体1が他の液体を囲み、毛管噴流の直径が、噴流が射出される帶電した液体メニスカスの固有直径よりも相当に小さい100ミクロン～15ナノメートルの値を有するように、円錐の頂点から射出されるように、供給ポイント出口にて形成し、

噴流の自発的な破壊によって100ミクロン～15ナノメートルの直径を有するカプセルを形成する、方法。

【請求項9】

1000ミクロン～15ナノメートルの直径を有する複数成分および／または複数層のカプセルであって、請求項7または請求項8に記載の方法により生成した噴流の破壊により生じたカプセル。40

【発明の詳細な説明】

【発明の目的】

【0001】

本発明の目的物は、数十ナノメートル～百ミクロンの範囲内にある直径を有する、幾つかの非混和性の液体から成る帶電した複合噴流（または複合ジェット）を生成する方法、ならびに結節状構造の不安定性による噴流の破壊の結果として生じる複合滴の比較的単分散したエーロゾルである。内側の1つの液体（または数個の液体）を囲む外側の液体は、そのような滴の典型的な構造である。

【0002】

10

20

30

40

50

液体は、高電圧源に接続された金属ニードルを経由して適当な流量にて射出される。ニードルは、同心に、あるいは、それらのうちの1つが残りのものを囲むように配置され得る。さらに、1または複数の液体の電気伝導度が十分に高い場合には、液体は、その大部分が帶電され得る。その場合には、非金属のニードル（即ち、シリカ・チューブ）を、液体を射出するために使用できる。

【0003】

本発明のデバイスおよび方法は、材料科学、食品工学、ドラッグ・デリバリー等の分野に適用できる。実際に、この方法は、マイクロおよびナノメートルサイズの複合噴流の生成および制御がプロセスの重要な役割をする、いずれの分野または技術用途においても、重要であり得る。

10

【背景技術】

【0004】

本発明において、電気流体力学（EHD）的な力が、同軸の噴流を生成し、それらを所望の寸法に伸ばすために用いられる。適当な操作条件のために、マイクロ／ナノメートルサイズの噴流の形態の液体の流量が、テーラー・コーンの頂点から射出される。この噴流の破壊が、エレクトロスプレーと呼ばれる、帶電した滴のエーロゾルを生じさせる。この形態は、コーンージェット・モードのエレクトロスプレーとして、広く知られている。*(M. C loupeau and B. Prunet-Foch, J. Electrostatics, 22, 135-159, 1992)*。射出された流れおよびエレクトロスプレーの滴の寸法に関するスケーリング則は、文献に示されている。*(J. J. Fernandez de la MoraおよびI. G. Loscertales, J. Fluid Mech. 260, 155-184, 1994; A.M. Ganan-Calvo, J. DavilaおよびA. Barrero, J. Aerosol Sci., 28, 249-275, 1997, A. M. Ganan-Calvo, Phys. Rev. Lett. 79, 217-220, 1997; R.P.A. Hartman, D.J Brunner, D.M.A. Camelot, J.C.M. MarijnissenおよびB. Scarlett, J. Aerosol Sci. 30, 823-849, 1999)*。エレクトロスプレーは、数十ナノメートル～百ミクロンの範囲内にある寸法を有する、安定した液体の噴流および单分散したエーロゾルを生成する能力があることを十分に証明した技術である。*(I.G. Loscertales & J. Fernandez de la Mora, J. Chem. Phys. 103, 5041-5060, 1995.)*。他方、全ての報告されたエレクトロスプレーの実験において、米国特許第5122670号（および後に続く米国特許第4977785号、米国特許第48850756号および米国特許第575183号）で説明された方法を除いては、单一の液体（または溶液）がテーラー・コーンを形成する。最初の特許「改良されたシース液体を使用する、複数層流のエレクトロスプレー・イオン源（Multilayer flow electrospray ion source using improved sheath liquid）」（1991年）においては、2またはそれ以上の混和性の液体が適切に射出されて、テーラー・コーンで混合されて、イオンの伝達、および質量分析計の安定性および感度を向上させる。

20

30

【0005】

本発明の新規性は、2またはそれ以上の非混和性の（または混和性が不十分である）液体を使用して、EHD的な力によって、誘電性の雰囲気（気体、液体、または真空）で囲まれた構造化テーラー・コーンを形成することに存する（図1参照）。内側のメニスカスを囲む外側のメニスカスがコーンの構造を形成する。共に流れる液体から成る複合噴流が最終的に形成されるように、液体の糸状物が各メニスカスの頂点から射出される。テーラー・コーンの頂点から射出される、高度に帶電したマイクロ／ナノメートルの構造化噴流は壊れて、最終的に構造化され、高度に帶電した单分散のマイクロ／ナノメートルの滴を形成する。ここで使用される「構造化噴流」という用語は、準円筒形である同軸の複数の噴流、または他の噴流を囲む噴流を指す。噴流の外径は、50ミクロンから数ナノメートルの範囲内にある。ここで使用される「構造化され、高度に帶電した单分散のマイクロ／ナノメートルの滴のスプレー」という用語は、異なる複数の液体の同心の層により形成される帶電した滴、または非混和性の液体（またはエマルション）のより小さい滴を囲んでいる外側の液体の滴を指す。滴の外径は、100ミクロン～数ナノメートルの範囲内にある。

40

【0006】

50

本発明の利点は、得られた滴が均一な寸法、および、液体の特性および射出される流量に応じて、当該寸法を数十ミクロン～数ナノメートルに容易に変え得るという事実に存する。

【0007】

本発明の他の利点は、噴流の破壊が構造化されたマイクロ／ナノメートルの滴を生じさせるという事実からもたらされる。幾つかの特定の用途において、外側の液体は、適当な刺激のもとで重合して、マイクロ／ナノメートルのカプセルを形成するモノマーを含む溶液である。

【0008】

帶電していない滴が必要とされる場合において、エーロゾルは、コロナ放電により容易に中和される。

10

【発明の説明】

【0009】

本発明の目的物は、非混和性の液体から成る安定した複合噴流およびマイクロおよびナノメートル寸法のカプセルを生成する方法およびデバイスである。デバイスは、 i 番目の液体の流量 Q_i が i 番目の供給チップを経由して流れるように（ここで、 i は1とNとの間にある値である）、N個の液体のN個の供給チップから成る。供給チップは同心に配置されて、各供給チップは参照電極に対して電位 V_i に接続されている。 i 番目の供給チップを経由して流れる i 番目の液体は、 $(i+1)$ 番目および $(i-1)$ 番目の液体と混和しない又は不十分に混和する。注目すべき円錐形状を有する帶電した毛管構造化メニスカスは、供給チップの出口にて形成される。 i 番目の液体が $(i+1)$ 番目の液体を囲むようにN個の液体によって形成される、安定した毛管同軸噴流は、円錐の頂点から噴出する。さらに、そのような毛管噴流は、典型的には100ミクロン～15ナノメートルの範囲内にある直徑を有する。この直徑は、N個の液体の供給チップの直徑よりも相当小さい。

20

【0010】

供給チップはまた、外側の液体だけが残りの供給チップを囲むことを要求するように、配置されてよい。この場合、供給チップの出口において、注目すべき円錐形状を有する帶電した毛管メニスカスであって、その頂点が、共に流れるN個の液体によって形成される安定した毛管複合噴流を、液体1が残りの液体を囲むように射出するメニスカスが形成される。デバイスのN個の供給チップは、0.01mmと5mmとの間で変化してよい直徑を有する。供給チップを通過する液体の流量は、 $10^{-17}\text{ m}^3/\text{s}$ と $10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ との間で変化してよい。供給チップと参照電極との間の距離が0.01mm～5cmである場合、印加される電位は10V～30KVでなければならない。

30

【0011】

$N=2$ である特定の場合において、本発明の目的物であるデバイスは：

- a) 液体1が流速 Q_1 にて通過する供給チップ1であって、電位 V_1 に接続されている供給チップ1、
- b) 液体2が流速 Q_2 にて通過する供給チップ2であって、電位 V_2 に接続されている供給チップ2、

を含み、供給チップ1および2が、供給チップ2が液体1によって囲まれ、 V_1 および V_2 が参照電位に接続されている電極に対して異なる値であるように、配置されている。

40

液体1および液体2は混和しないか、あるいは不十分に混和する。特徴的な円錐形状を有する帶電した毛管メニスカスが供給チップの出口にて形成される。液体1が完全に液体2を囲むように、液体1および2によって形成される安定した毛管噴流が、円錐の頂点から射出される。そのような毛管噴流は、それが射出される帶電した毛管液体メニスカスの固有直徑よりも小さい直徑を有し、それは100ミクロンと15ナノメートルとの間であつてよい。

【0012】

本発明の目的物である方法は、 i 番目の供給チップを経由して流れる i 番目の液体が $(i+1)$ 番目および $(i-1)$ 番目の液体と非混和性である、あるいは不十分に混和するも

50

のであって、それが ($i + 1$) 番目の供給チップを囲むように、異なる液体の N 個の流量 Q_i を、上述したデバイスの N 個の供給チップの各々を経由させて流すことによって、マイクロおよびナノメートルのサイズの安定した複合液体噴流およびカプセルを生成するであろう。供給ポイントの出口において、 i 番目の液体が ($i + 1$) 番目の液体を囲むように、 N 個の液体によって形成される安定した毛管の同軸噴流を、頂点が射出する、特徴的な円錐形状を有する帶電した毛管液体メニスカスが形成される。そのような毛管噴流の直径は、100ミクロンと15ナノメートルとの間にあってよい。この直径は、帶電した毛管液体メニスカスの固有直径よりも相当小さい。その寸法が100ミクロンと15ナノメートルとの間で変化してよいカプセルは、噴流の自発的な破壊の後に形成される。

【0013】

10

この方法はまた、外側の液体だけが全ての供給チップを囲むことを必要とするだけで、実現され得る。その場合、液体1が残りの液体を囲むように、共に流れる N 個の液体によって形成される、安定した毛管噴流が頂点から射出される、特徴的な円錐形状を有する、帶電した毛管液体メニスカスが形成される。

【0014】

最後に、上述のデバイスおよび方法により生成された毛管噴流が破壊した後に自発的に形成される複数層のカプセルもまた、本発明の目的物である。

【0015】

20

前記において、我々は、電気流体力学（EHD）的な力の特別な作用によって、安定した構造化されたマイクロ／ナノメートルのサイズの毛管噴流を形成する、2つの非混和性の液体から成る流れを配置することを可能にする2つの可能な形態を説明した。この構造化されたマイクロ／ナノメートルのサイズの毛管噴流は、気体、液体、または真空であり得る誘電性霧囲気（噴流を形成する最も外側の液体と混和しない）に浸される。

【0016】

30

両方の形態において用いられる基本的なデバイスはともに、(1) 内径が約1～0.4mmの範囲内にある金属チューブ T_1 を介して第1の液体1を供給する手段；(2) 外径が T_1 の内径よりも小さい金属製チューブ T_2 を介して、液体1と非混和性である第2の液体2を供給する手段；(3) ニードルの出口の前方に0.01～50mmの距離にて配置されている、例えば金属製の環である、参照電極；(4) 一方の極が T_1 に接続され、他方の極が参照電極に接続されている高電圧電源を含む。この場合、 T_1 および T_2 は同心である。チューブの端は、同じアキシャル位に配置される必要はない。環のホールの軸は、 T_1 の軸と一致している。 T_1 および T_2 は同じ電位に接続されていなくてよい。全ての要素は、気体、液体1と混和しない液体、または真空であり得る誘電性霧囲気に浸されている。生成されたエーロゾルの一部、または構造化噴流さえも、(3)においてオリフィスを介して引き出されて、それに特性を与え、またはそれを加工する。

【0017】

40

EHD的な力は、2つの液体の少なくとも一方に作用しなければならないが、それは両方に作用してもよい。我々は、EHD的な力が作用してテーラー・コーンを形成する液体を「ドライバ液体」と呼ぶ。第1の形態において、ドライバ液体は、 T_1 と T_2 との間に形成される環状の空間を経由して流れ、第2の形態においては、ドライバ液体は、 T_2 を経由して流れ、第2の液体が T_1 と T_2 との間の環状のギャップを経由して流れ。いずれの場合にも、ドライバ液体の電気伝導度は、テーラー・コーンの形成を許容するのに十分に高い値を有しなければならない。

【0018】

第1の形態に言及すると、液体1（ドライバ液体）が適当な流量 Q_1 にて射出され、適当な値の電位差が T_1 と(3)との間に印加される場合、液体1は、その頂点が安定した帶電したマイクロ／ナノメートルの噴流を射出するテーラー・コーン（安定したコーンージェット・モード）を形成する。液体メニスカスの特徴的な円錐形状は、同時に作用している表面張力と電気力との間のバランスおよびメニスカス表面に起因する。液体の動きは、メニスカス表面に作用する電気的な接線応力によって引き起こされ、液体をテーラー・コ

50

ーンの先端に向って引っ張る。あるポイントでは、上述した機械的な均衡が損なわれ、その結果、メニスカス表面が円錐から円筒形に変化する。均衡が損なわれる理由は、操作レジメにもよるが、液体の運動エネルギーまたは液体の電気伝導度の有限値に起因し得る。EHD的な力に起因してこのように出て行く液体は、安定した状態を達成するために、 T_1 を経由する液体の適切な噴流を連続的に形成する； T_1 に供給される流量を Q_1 とされたい。この前駆体の状態の安定性は、(3) にて収集されるエーロゾルおよび噴流によって運ばれる電流 I をモニターすることによって、具合良く特徴付けられることがある。液体 1 の特性および Q_1 に応じて、テーラー・コーン内の液体の動きは粘度に支配されることがあり、その場合には、液体の速度は円錐（コーン）内のいずれの箇所においても、主に円錐の先端に向かっている。さもなければ、円錐の内部の流れは、強力な再循環を示すかもしれないが、それは構造化マイクロ／ナノメートルの噴流を生成するためには避けなければならない。フローが粘度により支配されるという条件で、構造化されたマイクロ／ナノメートル噴流を形成しはじめてよい。そうするために、連続的に液体 2 を T_2 を介して供給しなければならない。液体 1 により形成されるテーラー・コーンの内側で発達する液体 2 のメニスカスは、液体 1 の動きによってコーンの先端に向かって引っ張られる。両方の液体の特性（および液体－液体特性）に左右される、ある操作条件の下で、液体 2 のメニスカスは、円錐の先端であって、そこからマイクロ／ナノメートルの噴流が、液体 1 の動きによって引き出される先端を形成してよい。この状態において、液体 2 の噴流が液体 1 と同軸的に流れるレジメが存在することがある。上述のように、液体 2 は、安定した状態を達成するために、（例えば流量 Q_2 にて） T_2 に連続的に供給されなければならない。

10

20

30

【0019】

デバイスが第2の形態で作動する場合、方法は、ドライバ液体の動きが粘度により支配される必要がないことを除いて、同じである。

【0020】

我々の試験は、同軸の噴流の形成が、問題で見られる異なる流体のペアの表面張力の値が、不等式 $\sigma_{a,i} - \sigma_{a,o} > \sigma_{o,i}$ （ここで $\sigma_{a,i}$ は液体 2 および誘電性雰囲気の表面張力であり、 $\sigma_{a,o}$ は液体 1 および誘電性雰囲気の表面張力であり、 $\sigma_{o,i}$ は液体 1 －液体 2 の界面張力である）を満たすことを要求していることを示す。

【0021】

プロセスで見られる種々のパラメータの典型的な値の認識を与えるために、次の表は、外側の液体の流量を固定して、内側の液体の種々の流量について、噴流によって運ばれた電流の実験測定値を収集している。

【0022】

【表1】

$Q_1 = 50 \mu l / 分$

$Q_2 (\mu l / 分)$	0.67	0.83	1.17	1.50	1.84	2.17
I (マイクロアンペア)	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.0

40

【0023】

この例において、 Q_1 が Q_2 よりもずっと大きい場合に対応して、電流 I の値が、周知のエレクトロスプレー則 $I \propto Q_2^{-1/2}$ に従うことに気付かれない。

【0024】

本発明の方法によりナノメートルのカプセルを製造するために、感光性樹脂を外側の液体として使用してよい。実際に、毛管の不安定状態の作用による構造化噴流の破壊は、紫外光の供給源の作用の下で、内側の液体を封入することを許容する、構造化された滴のエーロゾルの形成に代わられる。

【図面の簡単な説明】

50

【0025】

【図1】マイクロおよびナノメートルのサイズの複合液体噴流を生成するために使用されるデバイスの概略図である。

【国際公開パンフレット】

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(18) Número de Publicación Internacional
WO 02/060591 A1

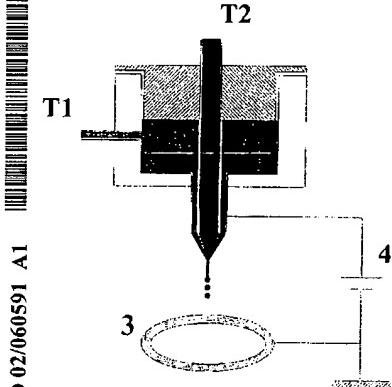
- (51) Clasificación Internacional de Patentes: D05B 5/16, (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): UNIVERSIDAD DE SEVILLA (ES/ES); C/ Valparaíso 5, 2A planta, E-41013 Sevilla (ES). UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (ES/US); PZA. El Ejido, s/n. E-29071 Málaga (ES).
- (52) Número de la solicitud internacional: PCT/ES02/00047
- (22) Fecha de presentación internacional: 31 de Enero de 2002 (31.01.2002)
- (25) Idioma de presentación: español (72) Inventores; e (73) Inventores/Solicitantes (para US solamente): BARERO RIPOLL, Antonio (TS/RS); CALMIK, Júdith (ES), 6, bloque 2-2º B, E-41018 Sevilla (ES). GARCÍA CALVO, Alfonso (ES/ES); C/ Frades 3, 5º A, E-41005 Sevilla (ES). GONZÁLEZ LOSCERTALES, Ignacio (ES/US); Avda. San Isidro, 12. 5ºN-D, E-29018 Málaga (ES).
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad: P01/03231 31 de Enero de 2001 (31.01.2001) ES

(Continúa en la página siguiente)

(54) Título: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING STATIONARY MULTI-COMPONENT LIQUID CAPILLARY STREAMS AND MICROMETRIC AND NANOMETRIC SIZE/DIM CAPSULES

(54) Título: DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR CHORROS LÍQUIDOS COMPUESTOS MULTICOMPONENTES ESTACIONARIOS Y CÁPSULAS DE TAMAÑOS MICRO Y NANOMÉTRICO

WO 02/060591 A1



(57) Abstract: The invention relates to a device and method for generating liquid capillary streams of multi-component immiscible liquids, the diameter of which may range from tens of nanometers to hundreds of microns and to a relatively monodispersed aerosol of electrically charged multi-component droplets generated by capture of the streams due to capillary instabilities. Said immiscible liquid flow at appropriate volumes through metal needles that are connected to a high voltage source in such a way that all the needles are contained inside one needle. The needles may or may not be placed concentrically relative to one another. The electric forces extrude the streams thereby resulting in diameters ranging from 100 micrometers to a few nanometers. The device and method disclosed in the invention can be used in fields such as materials science and food technology, wherever generation and controlled handling of structured micrometric and nanometric sized streams is an essential part of the process.

(Continúa en la página siguiente)

WO 02/060591 A1

CORTIJO BON, Raúl (ES/ES); C/ Pedro Coloma, 4, 1ºE
E-29018 Málaga (ES)
Publicada:
— con informe de búsqueda internacional

(31) Estados designados (nacionales): CA, JP, US.

(34) Estados designados (regionales): patente europea (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).
Para código de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCF

(37) Resumen: Esta invención describe un dispositivo y procedimiento para generar chorros líquidos capilares compuestos multi-componentes de líquidos inmiscibles cuyos diámetros pueden variar desde unas decenas de nanómetros hasta cientos de micras, así como un aerosol relativamente monodisperso de gotas multicomponentes, cargadas eléctricamente, generadas mediante la rotura por inestabilidad capilar de los chorros compuestos. Dichos líquidos inmiscibles fluyen, a caudales ampliados, a través de agujas metálicas conectadas a fuentes de alto voltaje, de tal modo que una de las agujas contiene en su interior a las demás, pudiendo o no situarse concéntricamente entre sí. Las fuerzas eléctricas extrusivas los chorros hasta conseguir diámetros en un rango desde 100 micras hasta picos nanómetros. El dispositivo y procedimiento objeto de la presente invención son aplicables a campos como Ciencia de los Materiales y Tecnología de Alimentos, donde la generación y manipulación controlada de chorros estructurados de tamaño micro o nanométrico sea parte esencial del proceso.

WO 02/060591

PCT/ES02/00047

TÍTULO

Dispositivo y procedimiento para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico.

5

OBJETO DE LA INVENCIÓN

El presente invento describe un procedimiento para generar chorros líquidos capilares compuestos multi-componentes de líquidos inmiscibles cuyos diámetros pueden variar desde unas decenas de nanómetros hasta cientos de micras, así como un aerosol relativamente monodisperso de gotas multicomponentes, cargadas eléctricamente, generadas a partir de la rotura por inestabilidades capilares de los chorros compuestos.

Dichos líquidos inmiscibles fluyen, a caudales apropiados, a través de agujas metálicas conectadas a fuentes de alto voltaje. En el caso en que la conductividad eléctrica de un líquido, o mas de uno, sea suficientemente alta, entonces el líquido puede cargarse a través de si mismo y puede ser injectado a través de agujas no metálicas (i.e. tubo de sílica).

Las agujas se disponen de modo que una de las agujas contiene en su interior al resto 20 de agujas, pudiendo o no situarse concéntricamente entre sí. Las fuerzas eléctricas pueden extrusionar los chorros hasta conseguir diámetros en un rango desde 100 micras hasta unos pocos nanómetros.

El dispositivo y procedimiento objetos de la presente invención son aplicables a 25 campos como la Ciencia de Materiales y la Tecnología de Alimentos, donde la generación y manipulación controlada de chorros estructurados de tamaño micro o nanométrico sea una parte esencial del proceso.

30 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

- De entre los muchos procedimientos habitualmente usados para producir chorros líquidos estacionarios y aerosoles, esta invención utiliza fuerzas electrohidrodinámicas (EHD) para extrusionar y atomizar un chorro líquido. Bajo unas condiciones de operación apropiadas, un caudal de líquido se emite en forma de micro chorro desde la punta de un cono de Taylor. La rotura de dicho chorro produce una niebla de gotas cargadas denominada electrospray. Esta configuración se suele denominar electrospray en modo cono-chorro (M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, 22, 135-159, 1992). Las leyes de escala de la corriente emitida y del tamaño de las gotas de este tipo de electrospray está bien descrita en la literatura (J. Fernández de la Mora & I.G. Loscertales, *J. Fluid Mech.* 260, 155-184, 1994; A.M. Gaffán-Calvo, J. Dávila & A. Barroso, *J. Aerosol Sci.*, 28, 249-275, 1997; A. M. Gaffán-Calvo, *Phys. Rev. Lett.* 79, 217-220, 1997; R.P.A. Hartman, D.J Brunner, D.M.A. Camelot, J.C.M. Marijnenissen, & B. Scarlett, *J. Aerosol Sci.* 30., 823-849, 1999). En particular, es bien conocida la habilidad de este proceso para generar chorros líquidos estacionarios y aerosoles monodispersos en un rango de tamaños que comprende desde pocos nanómetros hasta cientos de micras (I.G. Loscertales & J. Fernández de la Mora, *J. Chem. Phys.* 103, 5041-5060, 1995.). Sin embargo, todos los resultados referentes al electrospray se restringen al uso de un único líquido o solución para formar el cono de Taylor, excepto en el procedimiento descrito en la patente US5122670 (y sucesivas: US4977785, US4885076, US575183). En dicha patente, "Multilayer flow electrospray ion source using improved sheath liquid (1991)", dos o más líquidos miscibles se inyectan y mezclan en el cono de Taylor, con el propósito de mejorar la transmisión de iones, la estabilidad y la sensibilidad de un espectrómetro de masa.
- La novedosa aportación de la presente invención radica en el uso de líquidos inmiscibles (o pobremente miscibles) para formar, mediante EHD, un cono de Taylor estructurado rodeado de una atmósfera dielectrica (gas, líquido o vacío), tal y como se muestra en la figura 1. El chorro micro/nanométrico estructurado y altamente cargado que se emite desde el vértice del cono de Taylor finalmente se rompe formando un spray de gotas monodispersas micro/nanométricas estructuradas altamente cargadas. Con el término "chorro micro/nanométrico estructurado" nos referimos a un chorro casi cilíndrico compuesto de capas

aproximadamente concéntricas de líquidos inmiscibles, cuyo diámetro exterior varía entre 50 micras y unos pocos nanómetros. Con el término "spray de gotas monodispersas micro/nanométricas estructuradas altamente cargadas" nos referimos a partículas con carga neta, formadas por capas de diferentes líquidos o por una capa exterior del líquido que se inyecta por el exterior y un corazón de una emulsión. El diámetro externo de dicha partícula puede variar entre 50 micras y unos pocos nanómetros.

Una ventaja de esta invención reside en que las partículas que se forman tienen un tamaño uniforme, y que dicho tamaño puede variarse fácilmente desde decenas de micras hasta unos pocos nanómetros, dependiendo de las propiedades de los líquidos y los caudales inyectados.

Otra ventaja del invento emaná del hecho de que la rotura del chorro micro/nanométrico estructurado produce gotas micro/nanométricas estructuradas. En algunas aplicaciones, el líquido exterior es una solución que contiene monómeros, los cuales polimerizan bajo una excitación apropiada para producir cápsulas micro/nanométricas.

En casos en que se requieran gotas neutras, el aerosol puede neutralizarse, por ejemplo, mediante una descarga de corona.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención tiene por objeto el dispositivo y el procedimiento para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico.

El dispositivo consta de un número N de puntas de alimentación de N líquidos, tales que por cada punta de alimentación i-ésima fluye un caudal Qi de un líquido i-ésimo, siendo i un valor entre 1 y N. Dichas puntas de alimentación están conectadas a un

WO 02060591

PCT/ES02/00047

potencial eléctrico V_i respecto a un electrodo de referencia, y dispuestas de forma que el líquido $(i-1)$ -ésimo rodea la punta de alimentación i -ésima. Además el líquido i -ésimo que circula por la punta de alimentación i -ésima es inmiscible o pobremente miscible con los líquidos $(i+1)$ -ésimo e $(i-1)$ -ésimo. A la salida de las puntas de alimentación se forma un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el líquido i -ésimo rodea al líquido $(i+1)$ -ésimo. Además el chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.

El dispositivo también puede disponerse exigiendo sólo que el líquido externo rodee todas las puntas de alimentación. En este caso se forma un menisco capilar electrificado de forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de forma que el líquido 1 rodea al resto de los líquidos.

Las N puntas de alimentación del dispositivo han de tener diámetros comprendidos entre 0,01mm y 5 mm.

20 El caudal de alimentación del líquido que fluye por la punta de alimentación más externa está comprendido entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, y los caudales de alimentación de los líquidos que fluyen por las puntas de alimentación internas están comprendidos entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

25 Cuando la distancia entre la punta de alimentación y el electrodo de referencia está comprendida entre 0,01mm y 5cm, el potencial eléctrico aplicado ha de estar comprendido entre 10V y 30KV.

30 En el caso particular en el que $N=2$, el dispositivo objeto de la invención consta de:
a) una punta de alimentación 1 por la cual fluye un caudal Q_1 de un líquido 1 y conectada a un potencial eléctrico V_1 .

b) una punta de alimentación 2 por la cual fluye un caudal Q_2 de un líquido 2 y conectada a un potencial eléctrico V_2 dispuestas de tal forma que la punta de alimentación 2 está rodeada por el líquido 1 y los potenciales V_1 y V_2 son valores diferenciales respecto a un electrodo conectado a un potencial de referencia. Los líquidos 1 y 2 son inmiscibles o pobemente miscibles. En la salida de las puntas de alimentación se forma un menisco capilar líquido electrificado de forma sensiblemente cónica y de su vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los líquidos 1 y 2, de forma que el líquido 1 rodea completamente al líquido 2. Dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.

El procedimiento objeto de la invención va a producir chorros líquidos estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico haciendo fluir N caudales Q_i de líquidos i -ésimos por cada una de las N puntas de alimentación del dispositivo anteriormente descrito de forma que el líquido i -ésimo que circula por la punta de alimentación i -ésima, rodea la punta de alimentación $(i+1)$ -ésima, y es inmisible o pobemente miscible con los líquidos $(i+1)$ -ésimo e $(i-1)$ -ésimo. A la salida de las puntas de alimentación se forma un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el líquido i -ésimo rodea al líquido $(i+1)$ -ésimo. Dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana. Al producirse espontáneamente la ruptura del chorro se forman cápsulas de tamaño comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros.

Este procedimiento puede realizarse exigiendo sólo que el líquido externo rodee todas las puntas de alimentación. En este caso se forma un menisco capilar electrificado de forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de forma que el líquido 1 rodea al resto de los líquidos.

Por último, son objeto de la presente invención las cápsulas multicapa formadas espontáneamente por la ruptura del chorro capilar que se forma utilizando el dispositivo y procedimiento mencionados.

5 BREVE DESCRIPCION DE LA FIGURA

Figura 1.: Esquema del dispositivo empleado para producir chorros líquidos compuestos de tamaños micro y nanométrico

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

A continuación se describen dos posibles configuraciones que permiten la generación de un flujo de dos líquidos inmiscibles que resulta, por la acción única de fuerzas electrohidrodinámicas, en la formación de un chorro capilar 15 micro/nanométrico estructurado. Este chorro micro/nanométrico estructurado está inmerso en una atmósfera dieléctrica (inmiscible con el líquido más exterior que forma el chorro) que podría ser un gas, líquido o vacío.

El aparato básico utilizado en ambas configuraciones consiste en: (1) un medio 20 para suministrar un primer líquido 1 a través de un tubo metálico T1, cuyos diámetros exterior e interior son aproximadamente 1 y 0,7 mm respectivamente. (2) un medio para suministrar un segundo líquido 2, inmiscible con el líquido 1, a través de un tubo metálico T2, cuyo diámetro exterior es menor que el diámetro interior de T1. En este caso, T2 está situado concéntricamente en el interior de T1. El extremo de los tubos no 25 tiene por qué situarse en la misma posición axial. (3) Un electrodo de referencia, como por ejemplo un anillo metálico, situado unos 8 mm enfrente del extremo de T2; el orificio del anillo está alineado con el eje de T1. (4) Una fuente de alto voltaje, con uno de los polos conectado a T1 y el otro conectado al electrodo de referencia. T1 y T2 pueden no estar conectados al mismo potencial eléctrico. Todos los componentes 30 se encuentran inmersos en una atmósfera dieléctrica que puede ser un gas, un líquido inmiscible con el líquido 1, o el vacío. Parte del aerosol generado, o incluso el chorro

estructurado, puede extraerse a través del orificio en (3) para su posterior procesado o caracterización.

- Las fuerzas EHD necesitan actuar al menos sobre uno de los dos líquidos, aunque pueden hacerlo sobre los dos. Denominamos *líquido motor* aquél sobre el que las fuerzas EHD actúan para formar el cono de Taylor. En la primera configuración, el *líquido motor* fluye a través del espacio anular entre T1 y T2 mientras que en la segunda configuración el *líquido motor* fluye a través de T2 y el segundo líquido fluye a través del espacio anular entre T1 y T2. En cualquier caso, es necesario que la conductividad eléctrica del "líquido motor" sea lo suficientemente elevada como para permitir la formación del cono de Taylor.

Refiriéndonos a la configuración primera, cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico suficientemente elevada entre T1 y (3), el líquido 1 (*líquido motor*) puede desarrollar un cono de Taylor, desde cuyo vértice se emite un chorro micro/nanométrico estacionario cargado (modo cono-chorro estacionario). La forma cónica característica del menisco es debida a un balance entre las fuerzas de tensión superficial y las fuerzas eléctricas que actúan simultáneamente sobre la superficie del menisco. El movimiento del líquido es causado por el esfuerzo tangencial eléctrico que actúa sobre la superficie del menisco, tirando del líquido hacia la punta del cono de Taylor. En cierto punto, el equilibrio mecánico anteriormente descrito deja de satisfacerse, por lo que la superficie del menisco cambia de cónica a cilíndrica. Las razones de esta pérdida de equilibrio pueden ser debidas, dependiendo del régimen de operación, a la importancia de la energía cinética del líquido o al valor finito de su conductividad eléctrica. El líquido eyectado, debido a fuerzas EHD, debe ser continuamente reemplazado mediante la inyección apropiada de líquido 1 a través de T1 para poder conseguir un estado estacionario; sea Q1 el caudal suministrado a T1. La estabilidad de este estado precursor puede caracterizarse mediante la monitorización de la corriente *I* transportada por el chorro y el aerosol que es recogido en (3). Dependiendo de las propiedades del líquido 1 y de Q1, el movimiento del líquido 1 en el interior del cono de Taylor puede estar dominado por la viscosidad, en cuyo caso la velocidad del líquido en cualquier punto del interior del cono de Taylor

está predominantemente dirigida hacia la punta del cono. De lo contrario, el flujo en el interior del cono puede exhibir fuertes recirculaciones, que deben de evitarse para producir un chorro micro/nanométrico estructurado. En el supuesto de que el flujo esté dominado por la viscosidad, entonces se está en condiciones de formar un chorro micro/nanométrico estructurado. Para ello se debe suministrar líquido 2 de forma continua a través de T2. El menisco de líquido 2, que se forma en el interior del cono de Taylor desarrollado por el líquido 1, es succionado hacia la punta del cono por la acción del movimiento de 1. Bajo ciertas condiciones de operación, que dependen de las propiedades de ambos líquidos (y de las propiedades líquido 1-líquido 2), el menisco del líquido 2 puede desarrollar una punta cónica desde la que el movimiento de A es capaz de extraer un chorro micro/nanométrico. En esta situación, pueden existir regímenes en los que el chorro de 2 fluye concéntricamente por el interior del chorro de 1. De nuevo, el líquido 2 debe suministrarse de forma continua a T2 (digamos a un caudal Q2) para conseguir un régimen estacionario.

15

Cuando el dispositivo opera en la configuración segunda el proceso es enteramente similar salvo que, en este caso, el movimiento del *líquido motor* no necesita estar dominado por la viscosidad.

20

Nuestros experimentos indican que la formación de chorros líquidos concéntricos requiere que los valores de las tensiones superficiales de los diferentes pares de fluidos que aparecen en el problema satisfagan la desigualdad $\sigma_{ai} - \sigma_{ab} > \sigma_{ab}$, donde σ_{ai} es la tensión superficial del líquido 2 y la atmósfera dieléctrica, σ_{ab} es la tensión superficial del líquido 1 y la atmósfera dieléctrica, y σ_{oi} es la tensión superficial líquido 1-líquido 2, respectivamente.

25

Para dar una idea de los valores típicos de los diferentes parámetros que aparecen en el proceso, la siguiente tabla recoge medidas experimentales de la corriente eléctrica transportada por el chorro para diferentes valores de caudal del líquido interior y un caudal fijo de líquido exterior.

30

$Q_1 = 50 \mu\text{l}/\text{min}$

WO 02/060591

PCT/ES02/00047

9

Q2 (μ l/min.)	0.67	0.83	1.17	1.50	1.84	2.17
I (μ Amp.)	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.0

Nótese que en este ejemplo, que corresponde al caso en el que Q1 es mucho mayor que Q2, el valor de la corriente I sigue la conocida ley $I \propto (Q2)^{1/2}$ del electrospray.

Para la producción de cápsulas nanométricas mediante el procedimiento de la invención se puede usar un fotopolímero como líquido exterior. En efecto, la rotura del chorro estructurado por acción de inestabilidades capilares da lugar a la formación de un aerosol de gotas estructuradas que, bajo la acción de una fuente de luz ultravioleta, logran encapsular al líquido interior.

WO 02/060591

PCT/ES02/00047

10

REIVINDICACIONES:

- 1.- Dispositivo para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico, consistente en un número N de puntas de alimentación de N líquidos, tales que por cada punta de alimentación i-ésima fluye un caudal Qi de un líquido i-ésimo, siendo i un valor entre 1 y N, donde dichas puntas de alimentación están dispuestas de tal forma que el líquido (i-1)-ésimo rodea la punta de alimentación i-ésima y están cada una de dichas puntas de alimentación conectadas a un potencial eléctrico Vi respecto a un electrodo de referencia, caracterizado porque el líquido i-ésimo que circula por la punta de alimentación i-ésima es inmiscible o pobremente miscible con los líquidos (i+1)-ésimo e (i-1)-ésimo, formándose a la salida de las puntas de alimentación un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el líquido (i-1)-ésimo rodea al líquido i-ésimo y tal que dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.
- 2.- Dispositivo para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico, tal que se presenta un número N de puntas de alimentación de N líquidos, tales que por cada punta de alimentación i-ésima fluye un caudal Qi de un líquido i-ésimo, donde dichas puntas de alimentación están dispuestas de tal forma que el líquido 1 rodea al resto de puntas de alimentación, tales que el líquido i-ésimo es inmiscible o pobremente miscible con el líquido 1, tales que cada punta de alimentación está conectada a un potencial eléctrico Vi, donde i varía de 1 a N, respecto a un electrodo de referencia, tales que se forma un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal manera que el líquido 1 rodea al resto de líquidos, y tal que dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.

WO 02/060591

PCT/ES02/00047

11

3.- Dispositivos para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque las N puntas de alimentación tienen diámetros comprendidos entre 0,01mm y 5 mm.

5

4.- Dispositivos para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico según las reivindicaciones 1-3, caracterizados porque el caudal de alimentación del líquido que fluye por la punta de alimentación más externa está comprendido entre 10^{-15} m³/s y 10^{-7} m³/s, y porque los caudales de alimentación de los líquidos que fluyen por las puntas de alimentación internas están comprendidos entre 10^{-15} m³/s y 10^{-7} m³/s.

5.- Dispositivos para producir chorros líquidos compuesto multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico según las reivindicaciones 1-15 4, caracterizados porque para una distancia entre la punta de alimentación y el electrodo de referencia comprendida entre 0,01mm y 5cm, el potencial eléctrico aplicado está comprendido entre 10V y 30KV.

6.- Dispositivo para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico según las reivindicaciones 1-20 5, siendo el número de puntas de alimentación N=2 y conteniendo el dispositivo:
a) una punta de alimentación 1 por la cual fluye un caudal Q1 de un líquido 1 y conectada a un potencial eléctrico V1.
b) una punta de alimentación 2 por la cual fluye un caudal Q2 de un líquido 2 y conectada a un potencial eléctrico V2
tales que la punta de alimentación 2 está rodeada por el líquido 1 y los potenciales V1 y V2 son valores diferenciales respecto a un electrodo conectado a un potencial de referencia y caracterizado porque los líquidos 1 y 2 son inmiscibles o pobemente miscibles formándose en la salida de las puntas de alimentación un menisco capilar
30 líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por ambos líquidos 1 y 2, tal que el líquido 1 rodea completamente al líquido 2 y tal que dicho chorro capilar tiene un diámetro

comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.

- 7.- Procedimiento para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico mediante un dispositivo según las reivindicaciones 1, 3, 4, 5 consistente en hacer fluir caudales Q_i de líquidos i -ésimos por cada una de N puntas de alimentación, siendo i un valor entre 1 y N y estando cada una de las puntas de alimentación conectada a un potencial V_i , caracterizado porque el líquido i -ésimo que circula por la punta de alimentación i -ésima es inmiscible o pobemente miscible con los líquidos $(i+1)$ -ésimo e $(i-1)$ -ésimo, formándose en la salida de las puntas de alimentación un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el líquido $(i-1)$ -ésimo rodea completamente al líquido i -ésimo y tal que dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana, produciéndose espontáneamente la ruptura del chorro dando lugar a la formación de cápsulas de tamaño comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros.
- 8.- Procedimiento para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico mediante un dispositivo según las reivindicaciones 2, 3, 4 y 5 consistente en hacer fluir caudales Q_i de líquidos i -ésimos por cada una de N puntas de alimentación, siendo i un valor entre 1 y N y estando cada una de las puntas de alimentación conectada a un potencial V_i , caracterizado porque el líquido 1 que circula por la punta de alimentación 1 es inmiscible o pobemente miscible con el resto de los líquidos, formándose en la salida de las puntas de alimentación un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el líquido 1 rodea a cada uno de los restantes líquidos, y tal que dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana, produciéndose espontáneamente la ruptura del

WO 02060591

PCT/ES02/00047

13

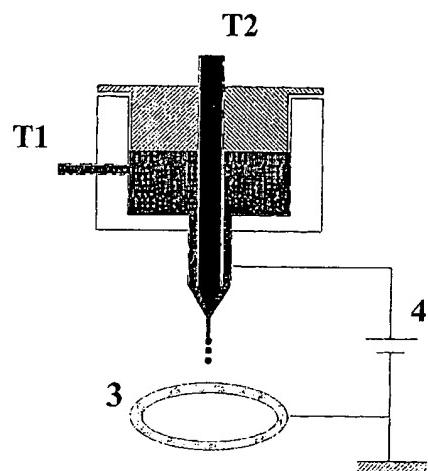
chorro dando lugar a la formación de cápsulas de tamaño comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros.

9.- Cápsulas multicomponente y/o multicapa de tamaño comprendido entre 1000 micras y 15 nanómetros, resultantes de la ruptura del chorro obtenido mediante los procedimientos según las reivindicaciones 7 y 8.

WO 02060591

PCT/KS02/00047

1/1 ..



5

Figura 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/ES02/00047
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
D05B 5/16, 1/06, 7/06, 7/08, B01J 13/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
D05D, B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPODOC, WPI, PAJ, CIBEPAT		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 30832 A1 (UNIVERSIDAD DE SEVILLA) 24.06.1999 See page 12, line 11-line 14; page 20, line 15 - page 25, line 2; figure 2	1 - 9
Y	CH 563 807 A5 (BATELLE MEMORIAL INSTITUTE) 15.07.1975 See column 1, line1-column 3, line 50; column 4, line 19-line 54; column 5, line 48-column 6, line 62; claims 6; figures 2	1 - 9
Y	FR 2 776 538 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS) 01.10.1999 See abstract; page 1, line 1, -page 5, line 14; page 8, line 9-page 12, line 20; page 18, line 14-page 19, line 22; figure 1	1 - 9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" earlier document not published on or after the international filing date which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other specific reason (as specified)</p> <p>"C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be combined therewith or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"G" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 14 May 2002 (14.05.2002)	Date of mailing of the international search report 21 May 2002 (21.05.2002)	
Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members		International Application No PCT/ES02/00047	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 99 30832	24/06/1999	AU 15728 99 A CA 2 314 979 EP 1 037 712 JP 2002 508243 T	05/07/1999 24/06/1999 27/09/2000 19/03/2002
CH 563 807	15/07/1975	NONE	
FR 2 776 538	01/10/1999	AU 29405 99 EP 1 064 100 WO 99 49981	18/10/1999 03/01/2001 07/10/1999

Form PCT/ISA/210 (patent family entries) (July 1992)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		Solicitud internacional n° PCT/ES0200047
A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD		
CIP ¹ B05B 5/16, 1/06, 7/08, B01J 13/04 De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.		
B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA		
Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)		
CIP ² B05B, B01J		
Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda		
Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)		
EPODOC, WPI, PAJ, CIBEPAT		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría ³	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para la reivindicación n°
X	WO 99 30332 A1 (UNIVERSIDAD DE SEVILLA) 24/06/1999 ver página 12, línea 11 - línea 14; página 20, línea 15 - página 25, línea 2; figura 2	1 - 9
Y	CH 563 807 A5 (BATELLE MEMORIAL INSTITUTE) 15/07/1975 ver columna 1, líneas 1 - columna 3, línea 50; columna 4, líneas 19 - líneas 54; columna 5, líneas 46 - columna 6, línea 62; reivindicaciones 6, figura 2	1 - 9
Y	FR 2 776 538 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS) 01/10/1999 ver resumen; página 1, línea 1 - página 5, línea 14; página 8, líneas 9 - páginas 12, línea 20; página 18, línea 14 - página 19, línea 22; figura 1	1 - 9
<input type="checkbox"/> En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos <input checked="" type="checkbox"/> Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo		
<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"B" solicitud de patente o paciente anterior para publicada en la fecha de presentación internacional.</p> <p>"C" documento que contiene una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la actividad).</p> <p>"D" documento que se refiere a una disposición oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"E" documento publicado sobre de la fecha de presentación internacional para establecer la fecha de prioridad reivindicada.</p> <p>"T" documento anterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional e de prioridad que no pertenece al estado de la técnica particularmente relevante ni se considera que contribuye al comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva a que implica una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante, la invención reivindicada no puede considerarse que implica una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro o otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"Z" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>		
Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional	
14/05/2002	21 MAY 2002 21.05.02	
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional C/E.P.M. C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. nº de fax +34 91 349 53 04	Funcionario autorizado: Ana Figueira González +34 91 349 53 16	

Formulario PCT/ISA/210 (segunda hoja) (julio 1998)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº
PCT/ES02/00047

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 99 30832	24/06/1999	AU 15728 99 A CA 2 314 979 EP 1 037 712 JP 2002 508243 T	05/07/1999 24/06/1999 27/09/2000 19/03/2002
CH 563 807	15/07/1975	NINGUNO	
FR 2 776 538	01/10/1999	AU 29405 99 EP 1 064 100 WO 99 49981	18/10/1999 03/01/2001 07/10/1999

Formulario PCT/ISA/210 (anexo-familias de patentes) (julio 1993)

フロントページの続き

(74)代理人 100107180

弁理士 玄番 佐奈恵

(72)発明者 アントニオ・バレロ・リポル

スペイン、エ-41018セビーリヤ、カリエ/カミロ・ホセ・セラ6番、プロケ2ーセグンド・
ベ

(72)発明者 アルフォンソ・ガニヤン・カルボ

スペイン、エ-41005セビーリヤ、カリエ/トロバドル3番、キント・ア

(72)発明者 イグナシオ・ゴンサレス・ロセルタレス

スペイン、エ-29018マラガ、アベニダ・サン・イシドロ12番、キント・ベーデ

(72)発明者 ラウル・コルティホ・ボン

スペイン、エ-29018マラガ、カリエ/パドレ・コロマ4番、プリメロ・エフェ

Fターム(参考) 4C076 AA61 AA65 GG01 GG31

4F034 BA31 BB04 BB15 BB25 BB28

4G005 AA01 AA02 BA11 BB03 BB19 EA01 EA03